

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-297829

(43)Date of publication of application : 12.11.1996

(51)Int.Cl.

G11B 5/704
C08G 73/10
C08G 73/14
C08L 77/00

(21)Application number : 08-029536

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 16.02.1996

(72)Inventor : YASHIRO TOSHIYA
TSUKUDA AKIMITSU
UEDA TOMOAKI

(30)Priority

Priority number : 07 38193 Priority date : 27.02.1995 Priority country : JP

(54) MAGNETIC RECORDING MEDIUM

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a film excellent in moisture resistance, traveling property and electromagnetic transducing characteristics under a high temp. and high humidity.

CONSTITUTION: A magnetic recording medium is provided with a magnetic layer at least on the surface of a supporting film composed of an aromatic polyamide or aromatic polyimide. The humidity expansion coefficient (α) and steam permeability of the supporting film satisfies respectively $\alpha \leq 100 \times 10^{-6} (1/RH\%)$ and (steam permeability) $\leq 50 \text{g/m}^2/24\text{hr}/0.1\text{mm}$.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-297829

(43) 公開日 平成8年(1996)11月12日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 1 1 B 5/704			G 1 1 B 5/704	
C 0 8 G 73/10			C 0 8 G 73/10	
73/14			73/14	
C 0 8 L 77/00	L Q Y		C 0 8 L 77/00	L Q Y

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平8-29536	(71) 出願人	000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
(22) 出願日	平成8年(1996)2月16日	(72) 発明者	家城 敏也 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
(31) 優先権主張番号	特願平7-38193	(72) 発明者	佃 明光 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
(32) 優先日	平7(1995)2月27日	(72) 発明者	上田 智昭 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 磁気記録媒体

(57) 【要約】

【課題】 高温高湿下での耐湿性、走行性が良好であり、電磁変換特性に優れたフィルムを提供する。

【解決手段】 芳香族ポリアミドあるいは芳香族ポリイミドからなる支持体フィルムの少なくとも片面に磁性層を設けてなる磁気記録媒体であって、該支持体フィルムの湿度膨張係数 β および水蒸気透過率が $\beta \leq 100 \times 10^{-6}$ (1/RH%)
水蒸気透過率 ≤ 50 (g/m²/24hr/0.1mm)

を満たすことを特徴とする磁気記録媒体。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 芳香族ポリアミドあるいは芳香族ポリイミドからなる支持体フィルムの少なくとも片面に磁性層を設けてなる磁気記録媒体であって、該支持体フィルムの湿度膨張係数 β および水蒸気透過率が

$$\beta \leq 100 \times 10^{-6} \quad (1/\text{RH}\%)$$

$$\text{水蒸気透過率} \leq 50 \quad (\text{g}/\text{m}^2 / 24 \text{ hr} / 0.1 \text{ m})$$

を満たすことを特徴とする磁気記録媒体。

【請求項 2】 前記支持体フィルムの引張り伸度がフィルムの手方向で 20% 以上であることを特徴とする請求項 1 記載の磁気記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、磁気記録媒体に関するものである。さらに詳しく言えば、耐湿性に優れ、寸法安定性の良い磁気記録媒体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、磁気記録媒体としては、ポリエチレンテレフタレート等の高分子フィルム支持体上に酸化物塗布型磁性層やメタル塗布型磁性層を設けてなる磁気記録媒体が用いられている（例えば特開昭 61-26933 号公報、特開昭 60-66319 号公報など）。これらの磁気記録媒体の支持体としては主にポリエチレンテレフタレートが用いられている。

【0003】 近年、磁気記録媒体の小型化、記録時間の長時間化、あるいはビデオカメラ等の屋外での使用の増加により、薄膜化、過酷な条件下での耐久性に優れた磁気記録媒体の要求が強くなってきている。

【0004】 従来磁気記録媒体の支持体として用いられてきたポリエステルフィルムでは薄膜化していくと弾性率が低いためにヘッドタッチが悪くなり出力低下などの問題が生じるため薄膜化には限界があった。そのために、高弾性率の芳香族ポリアミドや芳香族ポリイミドが用いることが提案されている（例えば特開昭 58-168655 号公報、特開昭 62-62424 号公報など）。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、芳香族ポリアミドあるいは芳香族ポリイミドからなる支持体ベ

* ースからなる磁気記録媒体では、高温高湿度条件下で使用するると走行安定性や、電磁変換特性が悪化するという問題がある。芳香族ポリアミドあるいは芳香族ポリイミドは熱安定性に優れており高温での使用に耐えうるが、ポリエステルに比べて耐湿性が不十分であることが原因であると考えられる。

【0006】 本発明はかかる問題点を解決し、芳香族ポリアミドあるいは芳香族ポリイミドの優れた耐熱性、高剛性を活かし、支持体フィルムの吸湿による寸法安定性、水蒸気透過率を規定することにより、高温下での繰り返し走行などの厳しい条件下でも走行安定性、電磁変換特性の優れた磁気記録媒体を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明は、芳香族ポリアミドあるいは芳香族ポリイミドからなる支持体フィルムの少なくとも片面に磁性層を設けてなる磁気記録媒体であって、該支持体フィルムの湿度膨張係数 β 、および水蒸気透過率が

$$\beta \leq 100 \times 10^{-6} \quad (1/\% \text{RH})$$

$$\text{水蒸気透過率} \leq 50 \quad (\text{g}/\text{m}^2 / 24 \text{ hr} / 0.1 \text{ m})$$

を満たすことを特徴とする磁気記録媒体である。

【0008】

【発明の実施の形態】 本発明の芳香族ポリアミドとは、次の一般式 (I) および/または一般式 (II) で表される繰り返し単位を 50 モル% 以上含むものが好ましく、70 モル% 以上からなるものがより好ましい。

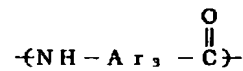
【0009】 一般式 (I)

【化 1】



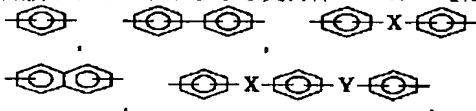
一般式 (II)

【化 2】



ここで、Ar₁、Ar₂、Ar₃ は 例 えば、

【化 3】



などが挙げられ、X、Y は

-O-, -CH₂-, -CO-, -SO₂-, -S-,
-C(CH₃)₂-

等から選ばれるが、これに限定されるものではない。更にこれらの芳香環上の水素原子の一部が、ハロゲン基

(特に塩素)、ニトロ基、メチル基、エチル基、プロピ

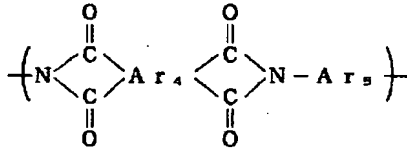
ル基などのアルキル基 (特にメチル基)、エトキシ基、メトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基などのアルコキシ基等で置換されているものも含み、また、重合体を構成するアミド結合中の水素が他の置換基によって置換されているものも含む。

【0010】 特性面からは上記の芳香環がパラ位で結合

されたものが、全芳香環の50%以上、好ましくは75%以上を占める重合体が、フィルムの剛性が高く耐熱性も良好となるため好ましい。また芳香環上の水素原子の一部がハロゲン基（特に塩素）で置換された芳香環が全体の30%以上、好ましくは50%以上、更に好ましくは70%以上であると本発明の特徴である耐湿性が向上し、吸湿による寸法変化が小さく、水蒸気透過率が小さくなるために好ましい。

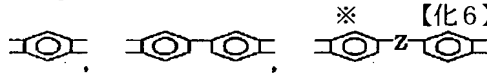
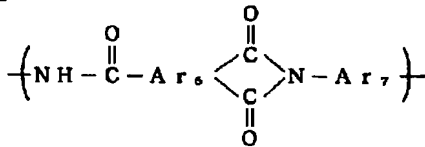
【0011】本発明の芳香族ポリアミドは、一般式

(I) および／または一般式 (II) で表される繰り返し単位 *10



一般式 (IV)

【化5】



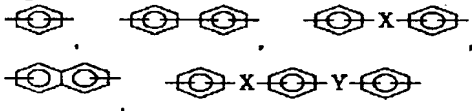
ここでZは

—O—, —CH₂—, —CO—, —SO₂—, —S—, —C(CH₃)₂—

等から選ばれるが、これに限定されるものではない。

【0015】また、Ar₆は無水カルボン酸あるいはこのハライドに由来する。Ar₅、Ar₇は例えば

【化7】



などが挙げられ、X、Yは

—O—, —CH₂—, —CO—, —SO₂—, —S—, —C(CH₃)₂—

等から選ばれるが、これに限定されるものではない。更にこれらの芳香環上の水素原子の一部が、ハロゲン基（特に塩素）、ニトロ基、メチル基、エチル基、プロピル基などのアルキル基（特にメチル基）、エトキシ基、メトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基などのアルコキシ基等で置換されているものも含み、また、重合体を構成するアミド結合中の水素が他の置換基によって置換されているものも含む。

【0016】本発明の芳香族ポリイミドは、一般式 (II) および／または一般式 (IV) で表される繰り返し単位を50モル%以上含むものであって、50モル%未

*し単位を50モル%以上含むものであって、50モル%未満は他の繰り返し単位が共重合、またはブレンドされていても差し支えない。

【0012】本発明における芳香族ポリイミドとは、重合体の繰り返し単位の中に芳香環とイミド環を1つ以上含むものであり、一般式 (III) および／または一般式 (IV) で示される繰り返し単位を50モル%以上含むものが好ましく、より好ましくは70モル%以上である。

【0013】一般式 (III)

【化4】

※ここでAr₄、Ar₅は少なくとも1個の芳香環を含み、イミド環を形成する2つのカルボニル基は芳香環上の隣接する炭素原子に結合している。このAr₄は、芳香族テトラカルボン酸あるいはこの無水物に由来する。代表例としては次の様なものが挙げられる。

【0014】

【化6】

満は他の繰り返し単位が共重合、またはブレンドされていても差し支えない。

【0017】また本発明の芳香族ポリアミド、芳香族ポリイミドには、フィルムの物性を損なわない程度に滑剤、酸化防止剤その他の添加剤等がブレンドされていてもよい。

【0018】本発明の磁気記録媒体は、該支持体フィルムの湿度膨張係数βが、

$\beta \leq 100 \times 10^{-6} (1/\%RH)$

を満たす必要がある。好ましくは、 $\beta \leq 50 \times 10^{-6}$

$(1/\%RH)$ 、さらに好ましくは $\beta \leq 30 \times 10^{-6} (1/\%RH)$ である。 $\beta > 100 \times 10^{-6} (1/\%RH)$ であると高湿度下で使用した場合に湿度変化による寸法変化が大きく、磁気ヘッドが設定されたトラック上を走らなくなるトラックずれが生じて電磁変換特性が低下する。また、βの下限は特に限定されないが、工業的には 1×10^{-8} 程度が製造限界である。

【0019】本発明の磁気記録媒体は、該支持体フィルムの水蒸気透過率が50 (g/m²/24hr/0.1mm) 以下である必要がある。好ましくは、30 (g/m²/24hr/0.1mm) 以下、さらに好ましくは10 (g/m²/24hr/0.1mm) 以下が良い。水蒸気透過率が50 (g/m²/24hr/0.1mm) より大きいと支持体フィルム中を水蒸気が透過しやすく湿度膨張が生じやすくなるため良くない。特に、蒸

着用磁気テープの場合、磁性面には磁性層の上にオーバーコート層が設けられ、磁性層が保護されているが、非磁性面から支持体フィルムを介する水蒸気透過により磁性層が劣化して磁気変換特性の低下をもたらす。

【0020】本発明の磁気記録媒体における支持体フィルムの長手方向の伸度は20%以上、より好ましくは30%以上であるとテープが適度な柔軟性を持つので望ましい。

【0021】本発明は、上記支持体フィルム上の片面または両面に磁性層を設けた磁気記録媒体である。

【0022】磁性層を形成する方法は、強磁性粉末を各種バインダーを用いて磁性塗料とし支持体フィルム上に塗布する湿式法、蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法などの乾式法があり、特に限定されるものではないが、ここでは湿式法を例にとって説明する。

【0023】磁性体となる磁性粉末の種類は特に限定されないが、強磁性粉末、例えば、酸化鉄、酸化クロム、Fe、Co、Fe-Co、Fe-Co-Ni、Co-Ni等が好ましく用いられる。

【0024】磁性粉末は各種バインダーを用いて磁性塗料とすることができるが、熱硬化性樹脂系バインダーおよび放射線硬化系バインダーが好ましく、その他添加剤として分散剤、潤滑剤、帯電防止剤等を用いてもよい。例えば、塩化ビニル・酢酸ビニル・ビニルアルコール共重合体、ポリウレタンプレポリマおよびポリイソシアネートよりなるバインダーを用いることができる。

【0025】本発明の磁気記録媒体が適度な粗さを持つためには、支持体フィルム中に粒子を存在させておくことが好ましい。粒子の種類としては、 SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 CaSO_4 、 BaSO_4 、 CaCO_3 、カーボンブラック、ゼオライト、その他の金属微粉末などの無機粒子や、シリコン粒子、ポリイミド粒子、架橋共重合体粒子、架橋ポリスチレン粒子、テフロン粒子などの有機高分子などがあるが、耐熱性の点から無機粒子の方がより好ましい。更に本発明のフィルムに含有される粒子の平均一次粒径は0.005~5 μm 、好ましくは0.01~2 μm の範囲である場合に電磁変換特性、走行性とも良好となるので望ましい。本発明の磁気記録媒体の支持体フィルムに含有される粒子の含有量は0.01~5wt%、好ましくは0.05~3wt%である。粒子の含有量が上記の範囲より少ないとフィルムの走行性が不良となり易く、逆に多くても電磁変換特性が不良となり易い。

【0026】また本発明の磁気記録媒体の支持体フィルムはもちろん単層フィルムでも用いられるが、積層フィルムであっても良い。ここで積層された表層部のフィルムと基層部（積層された表層部フィルム以外のフィルム構成部分）は同じ種類でも異なるものでも良い。この基層部を構成する少なくとも一層にも粒子を含有して

発明のフィルムに望ましく用いられるものを、使用することが望ましい。基層部における粒子の径は特に限定されないが支持体フィルムの適度なうねりによるテープ走行性向上の目的で積層された本発明の支持体フィルム中の粒子の径よりも大きくてもよい。

【0027】本発明の磁気記録媒体における支持体フィルムの厚みは好ましくは0.5~50 μm 、より好ましくは1~20 μm 、更に好ましくは2~10 μm であると、薄膜の磁気記録媒体として本発明の効果である優れた走行性、電磁変換特性が実現されるので望ましい。

【0028】本発明の磁気記録媒体における支持体フィルムの200℃、10分間での熱収縮率は5%以下が好ましく、より好ましくは3%以下であると温度変化によるテープの寸法変化が小さく良好な電磁変換特性を保てるので望ましい。

【0029】次に本発明の製造方法を説明するが、これに限定されるものではない。

【0030】まず芳香族ポリアミドであるが、酸クロリドとジアミンから得る場合には、N-メチルピロリドン(NMP)、ジメチルアセトアミド(DMAc)、ジメチルホルムアミド(DMF)などの非プロトン性有機極性溶媒中で、溶液重合したり、水系媒体を使用する界面重合などで合成される。ポリマ溶液は、単量体として酸クロリドとジアミンを使用すると塩化水素が副生するが、これを中和する場合には水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、炭酸リチウムなどの無機の中和剤、またエチレンオキシド、プロピレンオキシド、アンモニア、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、ジエタノールアミンなどの有機の中和剤が使用される。また、イソシアネートとカルボン酸との反応は、非プロトン性有機極性溶媒中、触媒の存在下で行なわれる。

【0031】これらのポリマ溶液はそのまま製膜原液として使用してもよく、あるいはポリマを一度単離してから上記の有機溶媒や、硫酸等の無機溶剤に再溶解して製膜原液を調製してもよい。

【0032】本発明の芳香族ポリアミドフィルムを得るためにはポリマの固有粘度（ポリマ0.5gを硫酸中で100mlの溶液として30℃で測定した値）は、0.5以上であることが好ましい。

【0033】製膜原液には溶解助剤として無機塩例えば塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化リチウム、硝酸リチウムなどを添加する場合もある。製膜原液中のポリマ濃度は2~40wt%程度が好ましい。

【0034】一方、芳香族ポリイミドあるいはポリアミド酸の溶液は次のようにして得られる。即ち、ポリアミド酸はN-メチルピロリドン(NMP)、ジメチルアセトアミド(DMAc)、ジメチルホルムアミド(DMF)などの非プロトン性有機極性溶媒中で、テトラカルボン酸二水物と芳香族ジアミンを反応させて調製することができる。また芳香族ポリイミドは前記のポリアミド

10

20

30

40

50

酸を含有する溶液を加熱したり、ピリジンなどのイミド化剤を添加してポリイミドの粉末を得、これを再度溶媒に溶解して調製できる。製膜原液中のポリマ濃度は5～40wt%程度が好ましい。

【0035】粒子の添加方法は、粒子を予め溶媒中に十分スラリー化した後、重合用溶媒または希釈用溶媒として使用する方法や、製膜原液を調製した後に直接添加する方法などがある。

【0036】上記のように調製された製膜原液は、いわゆる溶液製膜法によりフィルム化が行なわれる。溶液製膜法には乾湿式法、乾式法、湿式法などがありいずれの方法で製膜されても差し支えないが、ここでは乾湿式法を例にとって説明する。

【0037】乾湿式法で製膜する場合は該原液を口金からドラム、エンドレスベルト等の支持体上に押し出して薄膜とし、次いでかかる薄膜層から溶媒を飛散させ薄膜が自己保持性をもつ(ポリマ濃度35～50wt%)まで乾燥する。乾燥条件は室温～220℃の範囲であり、好ましくは室温～200℃の範囲である。乾燥温度が220℃を超えるとフィルムの表層にスキン層が形成し易くなりフィルムが脆く、水蒸気透過率が大きくなること

がある。

【0038】乾式工程を終えたフィルムは支持体から剥離されて湿式工程に導入され、脱塩、脱溶媒が行われる。次に、熱処理工程にて熱処理を施すことによりフィルムの乾燥、熱固定が行われて巻き取られる。

【0039】以上のように形成されるフィルムはその製膜工程中で、機械特性の向上と本発明の目的である耐湿性の向上のために延伸が行なわれる。この延伸は湿式工程、あるいはその後の熱処理工程のいずれの工程で行われてもよいが、湿式工程で行われるのが好ましい。延伸方法としては特に限定しないが、ロール間の周速差を利用して長手方向に延伸した後フィルムの両端をクリップで把持して幅方向に延伸する、あるいはクリップの間隔を長手方向に広げながら同時に幅方向にも延伸するなどの方法がある。延伸の際の湿式浴組成としては、ポリマーに対する良溶媒と貧溶媒の混合浴であれば特に限定はされないが、ポリマー中に含まれる溶媒と水との組み合わせが好ましく、組成比が良溶媒/貧溶媒=70/30～30/70であるのが本発明の目的を達成するのに好ましい。良溶媒の比率が高いと延伸による分子の配向効率が悪くなり機械特性が向上しにくい。また貧溶媒の比率が高くなると急激な脱溶媒・脱塩によりスキン層ができたり、延伸途中でフィルム破れが発生したりする。延伸倍率は面倍率で1.0～5.0(面倍率とは延伸後のフィルム面積を延伸前のフィルムの面積で除した値で定義する。)の範囲内にあることが好ましく、より好ましくは1.1～4.0である。延伸倍率がこの範囲内であるとポリマーの配向性が高くしかもボイドが少なくなるため本発明の目的である湿度膨張係数、水蒸気透過率の

小さく、しかも優れた機械特性を兼ね備えたフィルムが得られるが、延伸倍率が5.0を超えるとフィルムの伸度低下等が見られ破断しやすくなる。また、延伸倍率が1.0より小さい、すなわちリラックスを与えると湿度膨張係数、水蒸気透過率共に悪化し易い。

【0040】延伸後、フィルムは同一あるいは別の湿式浴中で脱塩、脱溶媒が行われる。湿式浴組成は、ポリマーに対する貧溶媒であれば特に限定されないが、経済性、取扱いの容易さから水が望ましい。また、有機溶媒/水の混合系で行われても差しつかえないが、最終的には大量の水で脱塩、脱溶媒が行われるのが好ましい。ここで脱塩、脱溶媒が十分に行われないと、水と親和性の高い無機塩や有機溶媒の存在により水蒸気透過率が大きくなったり、分子間の凝集状態が乱されるため湿度膨張係数が大きくなる場合がある。湿式浴での脱塩、脱溶媒は他の物性との兼ね合いもあるが、脱塩、脱溶媒の効果を高めるため30℃以上で1分以上、好ましくは40℃以上で3分以上行われることが望ましい。さらに、乾燥、熱処理が行なわれてフィルムとなる。

【0041】脱塩、脱溶媒が行われた後、フィルムには熱処理によりフィルムの乾燥、熱固定が施されるが、熱処理は240～450℃で1分以上60分以下で行われるのが耐湿性、機械特性を両立させる上で好ましい。熱処理がこの範囲以下であると、湿度膨張係数、水蒸気透過率が大きく十分な特性が得られない。また、この範囲以上であるとフィルムが脆くなり伸度の低下等が見られ実用に適さなくなる。熱処理は好ましくは260～400℃で1分以上30分以下である。また延伸あるいは熱処理後のフィルムを徐冷する事が有効であり、50℃/秒以下の速度で冷却する事が有効である。

【0042】なお本発明のフィルムは、積層フィルムであってもよい。例えば2層の場合には、重合した芳香族ポリアミド溶液を二分し、それぞれ異なる粒子を添加した後、積層する。さらに3層以上の場合も同様である。これら積層の方法としては、周知の方法たとえば、口金内での積層、複合管での積層や、一旦1層を形成しておいてその上に他の層を形成する方法などがある。

【0043】次にこのフィルムに磁性層を塗布する。磁性層を塗布する方法は公知の方法で行うことができるが、グラビアロールを使用する方法が塗膜の均一性の点ではより好ましい。塗布後の乾燥温度は90℃～150℃が好ましい。またカレンダー工程は25℃～150℃の範囲で行うのが好ましい。

【0044】この後、磁性層と反対側の面に更に走行性を向上させるために、公知の方法によりバックコート層を設けてもよい。

【0045】更に、この磁性層を塗布したフィルムをキュアした後スリットして本発明の磁気記録媒体となる。

【0046】このようにして得られた磁気記録媒体の好ましい用途としては、例えば8mm、DVC等の民生

用、業務用、D-1, 2, 3等の放送局用、DDS-2, 3, 4, QIC、データ8mmなどのデータ用が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0047】

【実施例】本発明の物性の測定方法、効果の評価方法は次の方法による。

【0048】(1) 湿度膨張係数 β

$$\beta (1/\%RH) = \frac{\text{伸び量 (mm)}}{\text{サンプル試長 (mm)} \times \Delta H (\%RH)}$$

ΔH : 加湿時湿度(%RH) - 脱湿時湿度(%RH)

(2) 水蒸気透過率

水蒸気透過率測定装置(ハネウエル(株)製:W825型)を用いて40℃、100%RHの条件にて測定した。

【0050】(3) 電磁変換特性

磁性層を塗布したフィルムを1/2インチ幅にスリットし、VTRカセットに組み込みVTRテープとした。このテープに家庭用VTRを用いて録画し、40℃、80%RHの条件で再生した際にテレビ画面上に現れる白点(ドロップアウト)の個数を以下の基準で評価した。○以上が良好である。

【0051】0.5以下

◎

0.5を超え1.0以下 ○

1.0を超え2.0以下 △

2.0を超える ×

【0052】(4) 走行性

フィルムを幅1/2インチのテープ状にスリットしたものをテープ走行性試験機SFT-700型((株)横浜システム研究所製)を使用し、50パス目の摩擦係数を下記の式より求めた。

【0053】 $\mu K = 0.733 \log(T_2/T_1)$

ここで T_1 は入側張力、 T_2 は出側張力である。ガイド径は6mmφであり、ガイド材質はポリオキシメチレン(表面粗さ20~40nm程度のもの)巻き付け角は90°、走行速度は3.3cm/秒、繰返しストロークは15cmである。この測定によって得られた25℃、50%RH条件での摩擦係数と70℃、80%RH条件での摩擦係数の差 $\Delta \mu K$ を求め以下の基準で評価した。○以上が良好である。

【0054】0.05以下

◎

0.05を超え0.15以下 ○

0.15を超え0.25以下 △

0.25を超える ×

【0055】以下に実施例に基づいて本発明を説明するが、これらに限定されるものではない。

【0056】実施例1

N-メチル-2-ピロリドン(NMP)に芳香族ジアミン成分として80モル%に相当する2-クロルパラフェ

* 恒温恒湿槽に試料幅10mm、試長150mmの試料を加重5gでセットし、脱湿時(約30%RH)と加湿時(約80%RH)でそれぞれ平衡になった時のフィルム長を読みとりその差(伸び量)を使い下式により求めた。

【0049】

* 【式1】
伸び量(mm)

ニレンジアミンと、20モル%に相当する4,4'-ジアミノジフェニルエーテルとを溶解させ、これに100モル%に相当する2-クロルテレフタル酸クロリドを添加し、2時間攪拌して重合を完了した。これを水酸化リチウムで中和して、ポリマ濃度10重量%、粘度3000ポイズの芳香族ポリアミド溶液を得た。この溶液に、一次粒径16nmの乾式シリカをポリマ当たり2wt%添加した。

【0057】このポリマ溶液を5μmカットのフィルターで濾過した後、ベルト上に流延し、180℃の熱風で2分間加熱して溶媒を蒸発させ、自己保持性を得たフィルムをベルトから連続的に剥離した。次に湿式浴内へフィルムを導入し、NMP/水=40/60の浴中で長手方向に1.2倍、幅方向に1.3倍延伸を行った(面倍率1.56倍)。次に、NMP/水=0/100、浴温度40℃の浴に10分間、残存溶媒と中和で生じた無機塩の抽出を行ない、テンターで280℃で1.5分間の乾燥と熱処理を行った後20℃/秒の速度で徐冷して厚さ6μmの芳香族ポリアミドフィルムを得た。

【0058】このフィルムの湿度膨張係数は $10 \times 10^{-6} (1/\%RH)$ 、水蒸気透過率は $0.5 (g/m^2/24hr/0.1mm/atm)$ であった。また、破断伸度は40%であった。次にこのフィルムを用いた磁気テープの電磁変換特性、走行性を測定すると共に非常に良好であった。

【0059】実施例2

実施例1において、延伸時の浴組成をNMP/水=60/40とした他は実施例1と同様に重合、製膜し、磁気テープを作成した。このフィルムの湿度膨張係数は $14 \times 10^{-6} (1/\%RH)$ 、水蒸気透過率は $0.8 (g/m^2/24hr/0.1mm/atm)$ であった。また、破断伸度は45%であった。次にこのフィルムを用いた磁気テープの電磁変換特性、走行性共に非常に良好であった。

【0060】実施例3

実施例1において、延伸倍率を長手方向、幅方向ともに1.1倍(面倍率1.21倍)とした他は実施例1と同様に重合、製膜し、磁気テープを作成した。このフィル

ムの湿度膨張係数は 15×10^{-6} ($1/RH\%$)、水蒸気透過率は 1.0 ($g/m^2/24hr/0.1mm/atm$)であった。また、磁気テープの電磁変換特性、走行性共に非常に良好であった。

【0061】実施例4

実施例1において、延伸倍率を長手方向、幅方向ともに1.1倍(面倍率1.21倍)、熱処理を $250^\circ C$ 、1.5分とした他は実施例1と同様に重合製膜し、磁気テープを得た。このフィルムの湿度膨張係数は 43×10^{-6} ($1/RH\%$)、水蒸気透過率は 1.4 ($g/m^2/24hr/0.1mm/atm$)であった。また、磁気テープの電磁変換特性、走行性共に良好であった。

【0062】実施例5

NMPに芳香族ジアミン成分として60モル%に相当するパラフェニレンジアミンと、40モル%に相当する4,4'-ジアミノジフェニルエーテルとを溶解させ、これに100モル%に相当する2-クロルテレフタル酸クロリドを添加し、2時間攪拌して重合を完了した。これを水酸化リチウムで中和して、ポリマ濃度10重量%、粘度3000ポイズの芳香族ポリアミド溶液を得た。この溶液に、一次粒径16nmの乾式シリカをポリマ当たり2wt%添加した。

【0063】このポリマを延伸時の延伸時の湿式浴組成をNMP/水=50/50にした他は実施例1と同様にして製膜し厚さ5 μm のポリアミドフィルムを得た。

【0064】このフィルムの湿度膨張係数は 60×10^{-6} ($1/RH\%$)、水蒸気透過率は 1.1 ($g/m^2/24hr/0.1mm/atm$)であった。また、破断伸度は59%であった。次にこのフィルムを用いた磁気テープの電磁変換特性、走行性を測定すると共に良好であった。

【0065】実施例6

NMPに芳香族ジアミン成分として100モル%に相当するパラフェニレンジアミンを溶解させ、これに100モル%に相当する3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物を添加し重合してポリアミド酸溶液を得た。この溶液に、一次粒径16 μm の乾式シリカをポリマ当たり2wt%添加した。このポリマを熱処理を $400^\circ C$ 、1.5分とした他は実施例1と同様の方法で製膜し厚さ6 μm のフィルムを得た。

【0066】このフィルムの湿度膨張係数は 15×10^{-6} ($1/RH\%$)、水蒸気透過率は 1.3 ($g/m^2/24hr/0.1mm/atm$)であった。また、破断伸度は30%であった。次にこのフィルムを用いた磁気テープの電磁変換特性、走行性を測定すると共に良好であった。次にこの磁気テープの走行性、電磁変換特性を測定すると共に良好であった。

【0067】比較例1

実施例1と同じポリマを用いて、延伸時の湿式浴組成をNMP/水=90/10とした他は実施例1と同様にし

て製膜したところ、湿式浴中で延伸時にフィルム切れが発生しサンプルが得られなかった。

【0068】比較例2

実施例1と同じポリマを用いて、延伸時の湿式浴をNMP/水=80/20、熱処理を $150^\circ C$ で3分間行った他は実施例1と同様にして製膜し厚さ6 μm のフィルムを得た。

【0069】このフィルムの湿度膨張係数は 110×10^{-6} ($1/RH\%$)、水蒸気透過率は 5.8 ($g/m^2/24hr/0.1mm/atm$)であった。また、破断伸度は110%であった。次にこのフィルムを用いた磁気テープの電磁変換特性、走行性を測定すると共に不良であった。

【0070】比較例3

実施例1と同じのポリマを延伸時の熱処理を $500^\circ C$ 、0.5分施した他は実施例1と同様にして製膜したところフィルムは非常に脆く磁気テープを作製できなかった。

【0071】比較例4

N-メチルピロリドン(NMP)に芳香族ジアミン成分として100モル%に相当する4,4'-ジアミノジフェニルメタンを溶解させ、これに50モル%に相当するイソフタル酸クロリドと50モル%に相当するテレフタル酸クロリドを添加し、2時間攪拌して重合を完了した。これを水酸化リチウムで中和して、ポリマ濃度10重量%、粘度3000ポイズの芳香族ポリアミド溶液を得た。この溶液に、一次粒径16nmの乾式シリカをポリマ当たり2wt%添加した。

【0072】このポリマ溶液を用いて実施例1と同様な方法で厚さ6 μm の芳香族ポリアミドフィルムを得た。

【0073】このフィルムの湿度膨張係数は 115×10^{-6} ($1/RH\%$)、水蒸気透過率は 5.5 ($g/m^2/24hr/0.1mm/atm$)であった。また、破断伸度は60%であった。次にこのフィルムを用いた磁気テープの電磁変換特性、走行性を測定すると共に不良であった。

【0074】比較例5

NMPに芳香族ジアミン成分として50モル%に相当する4,4'-ジアミノジフェニルメタンと、50モル%に相当する4,4'-ジアミノジフェニルエーテルとを溶解させ、これに100モル%に相当する無水ピロメリット酸を添加し重合してポリアミド酸を得た。この溶液に、一次粒径16nmの乾式シリカをポリマ当たり2wt%添加した。

【0075】このポリマ溶液を5 μm カットのフィルターを通した後、ベルト上に流延し、 $280^\circ C$ の熱風で自己保持性を持つまで乾燥し、ベルトから連続的に剥離した。次に湿式浴内へフィルムを導入し、NMP/水=20/80の浴中で長手方向、幅方向共に1.1倍(面倍率1.21倍)延伸し、NMP/水=0/100の浴中

で10分間、残存溶媒と中和で生じた無機塩の水抽出を行ない、テンターで水分の乾燥と熱処理を400℃、1分間行ない、20℃/秒の速度で徐冷して厚さ6μmのフィルムを得た。

【0076】このフィルムの湿度膨張係数は 118×10^{-6} (1/RH%)、水蒸気透過率は 38 (g/m²/24hr/0.1mm/atm)であった。また、破断伸度は80%であった。次にこのフィルムを用いた磁気テープの電磁変換特性、走行性を測定すると共に不良であった。

【0077】比較例6

実施例1と同じポリマを用いて、延伸、脱塩、脱溶媒時*
表1

	延伸時 湿式浴組成 NMP/水	延伸倍率(面倍率) (長手方向/幅方向)	熱処理条件 (℃、分)	湿度膨張係数 $\times 10^{-6}$ (1/KRH)	水蒸気透過率 (g/m ² /24hr/0.1mm)	伸度 (%)	電磁変換 特性	走行性
実施例1	40/60	1.56 (1.2/1.3)	280、1.5	10	0.5	40	◎	◎
実施例2	60/40	1.56 (1.2/1.3)	280、1.5	14	0.8	45	◎	◎
実施例3	40/60	1.21 (1.1/1.1)	280、1.5	15	1.0	47	◎	◎
実施例4	40/60	1.21 (1.1/1.1)	250、1.5	43	1.4	51	○	○
実施例5	50/50	1.56 (1.2/1.3)	280、1.5	60	1.1	59	○	○
実施例6	40/60	1.56 (1.2/1.3)	280、1.5	15	13	30	○	○
比較例1	90/10	-----	-----	---	-----	---	---	---
比較例2	80/20	1.56 (1.2/1.3)	150、3	110	58	110	×	×
比較例3	40/60	-----	500、0.5	---	-----	---	---	---
比較例4	40/60	1.56 (1.2/1.3)	280、1.5	115	55	60	×	△
比較例5	20/80	1.21 (1.1/1.1)	400、1	118	38	80	△	×
比較例6	10/90	1.56 (1.2/1.3)	280、1.5	90	70	10	×	×

【0080】

【発明の効果】本発明は、耐熱性、機械特性に優れた芳香族ポリアミドあるいは芳香族ポリイミドからなる支持体フィルムを使用し、該フィルムの湿度膨張係数、およ

*の湿式浴としてNMP/水=10/90、の浴で1分間残存溶媒と無機塩の抽出を行った他は実施例1と同様にして製膜したところ得られたフィルムの表層には目視でわかる凹凸が見られた。

【0078】このフィルムの湿度膨張係数は 90×10^{-6} (1/RH%)、水蒸気透過率は 70 (g/m²/24hr/0.1mm/atm)であった。また、破断伸度は10%であった。次にこのフィルムを用いた磁気テープの電磁変換特性、走行性を測定すると共に不良であった。

【0079】

【表1】

び水蒸気透過率を規定することにより、高温高湿下の厳しい環境下での耐久性や、走行性、電磁変換特性の優れた磁気記録媒体が得られたものである。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.